

2000円
2000円
2000円

| 優先権 | 第一国の国名 | 第一国の出願日 | 出願番号 |
|-----|---------|--------------|-------------|
| 主 張 | アメリカ合衆国 | 1974年9月2日 | 第 609 App 号 |
| | | 19 年 月 日 第 号 | |
| | | 19 年 月 日 第 号 | |

(2) 後記号なし

(Y 4,000) 特 許 願 (特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

特許庁長官 殿 昭和 5 / 年 9 月 / 日

1. 発明の名称
エポキシ及びヒドロキシル含有有機物質
に基づく光共重合可能組成物

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発 明 者
居 所 アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール、
メープルウッド、ハドソン ロード 2501番
氏 名 ジョージ、ヘンリー、スミス (ほか 名)

4. 特許出願人
住 所 アメリカ合衆国ミネソタ州セントポール、
メープルウッド、ハドソン ロード 2501番
名 称 ミネソタ、マイニング、アンド、
マニユファクチュアリング、コンパニー
(代表者) カロス、ウィリアム、ルイス (ほか 名)

5. 代 理 人 51 103780
居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ン グ 3 3 1
電 話 (211) 3 8 5 1 (代 表)
氏 名 (6669) 井 理 士 浅 村 皓 (ほか 3 名)

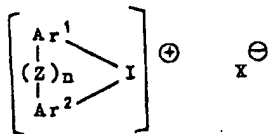
明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ及びヒドロキシル含有有機物質に基づ
く光共重合可能組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) (a) 約 1.5 より大きいエポキシド官能性を有する
第 1 有機物質；
(b) 少なくとも 1 のヒドロキシル官能性を有する
第 2 有機物質；及び
(c) ホト開始剤が
(i) 式



(式中 Ar¹ と Ar² は 4 ないし 20 炭素原子
を有する芳香族基でありかつフェニル、チ
エニル、フラニル及びピラゾリル基からな
る群から選択され；Z は酸素；イオウ；
S=O；O=O；O=S=O；R-N ところで R はア

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-30899

④公開日 昭 52.(1977) 3. 8

②特願昭 51-103780

②出願日 昭 51.(1976) 9. /

審査請求 未請求 (全 18 頁)

庁内整理番号

6714 45
7438 48

⑤日本分類

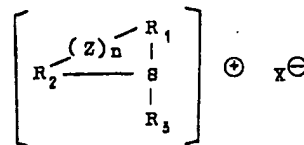
26(5)K21
25(1)A271

⑤Int. Cl²

C08G 59/68
C08K 5/00

リール又はアシールである；炭素対炭素結
合；又は R₁-O-R₂ ここで R₁ と R₂ は水素、
1 ないし 4 炭素のアルキル基、及び 2 ない
し 4 炭素のアルケニル基から選択される；
からなる群から選択され、そして n はゼロ
又は 1 であり；そしてしかも X⁻ はテトラフ
ルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェ
ート、ヘキサフルオロアルセノート、及び
ヘキサフルオロアンチモノートから選択さ
れたハロゲン含有錯陰イオンである) を有
する芳香族ヨードニウム錯塩；そして

(ii) 式

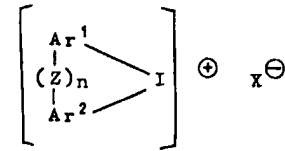


(R₁、R₂ 及び R₃ は 4 ないし 20 炭素原子
を有する芳香族基及び 1 ないし 20 炭素原
子を有するアルキル基からなる群から選
択され；しかも R₁、R₂ 及び R₃ の少くとも一

第2有機物質；及び

(c) ホト開始剤が

(i) 式



(式中 Ar^1 と Ar^2 は4ないし20炭素原子を有する芳香族基でありかつフェニル、チエニル、フラニル及びピラゾリル基からなる群から選択され； Z は酸素；イオウ； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{C}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ； $\text{R}-\text{N}$ ここで R はアリール又はアシルである；炭素対炭素結合；又は $\text{R}_1-\text{O}-\text{R}_2$ ここで R_1 と R_2 は水素、1ないし4炭素のアルキル基、及び2ないし4炭素のアルケニル基から選択される；からなる群から選択され、そして n はゼロ又は1であり；そしてしかも X^- はテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、及びヘキサフルオロアンチモネートから選択され

つは芳香族であり；しかも Z は酸素；イオウ； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{C}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ； $\text{R}-\text{N}$ ここで R はアリール又はアシルである；炭素対炭素結合；又は $\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5$ ここで R_4 と R_5 は水素、1ないし4炭素原子を有するアルキル基及び2ないし4炭素原子を有するアルケニル基からなる群から選択される；からなる群から選択され；そして n はゼロ又は1であり；そして X はテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、及びヘキサフルオロアンチモネートから選択されたハロゲン含有錯陰イオンである)を有する芳香族スルホニウム錯塩、

からなる群から選択された錯塩ホト開始剤であることを特徴とする開始剤、

を含むことを特徴とする重合可能な組成物。

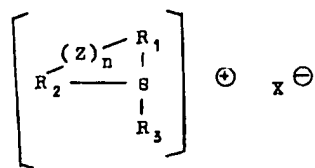
(2)(a) 約1.5より大きいエポキシド官能性を有する第1有機物質；

(b) 少なくとも2のヒドロキシル官能性を有する

5

たハロゲン含有錯陰イオンである)を有する芳香族ヨードニウム錯塩；そして

(ii) 式



(式中 R_1 、 R_2 及び R_3 は4ないし20炭素原子を有する芳香族基及び1ないし20炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され；しかも R_1 、 R_2 及び R_3 の少なくとも一つは芳香族であり；しかも Z は酸素；イオウ； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{C}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ； $\text{R}-\text{N}$ ここで R はアリール又はアシルである；炭素対炭素結合；又は $\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5$ ここで R_4 と R_5 は水素、1ないし4炭素原子を有するアルキル基、及び2ないし4炭素原子を有するアルケニル基からなる群から選択される；からなる群から選択され、そして n はゼロ又

4

は1であり；そして X^- はテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、及びヘキサフルオロアンチモネートから選択されたハロゲン含有錯陰イオンである)を有する芳香族スルホニウム錯塩、

からなる群から選択された錯塩ホト開始剤であることを特徴とする開始剤、

を含むことを特徴とする重合可能な組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光重合可能な組成物に関するものである。更に特に本発明はエポキシド官能性を有する有機物質及びヒドロキシル官能性を有する他の有機物質を含む組成物に関するものである。この組成物は更にホト開始剤として芳香族スルホニウム又はヨードニウム錯塩を含み、そして活性輻射線又は電子ビーム照射へ露出により硬化される。

本発明に従つて活性輻射線又は電子ビーム照射へ露出により容易に光硬化される光共重合可能な組成物が供される。この組成物は下記のものを含

む：

(a) 約 1.5 より大きいエポキシド官能性を有する第 1 有機物質；

(b) 少なくとも 1 のヒドロキシル官能性を有する第 2 有機物質；及び

(c) 芳香族ヨードニウム錯塩及び芳香族スルホニウム錯塩からなる群から選択された錯塩ホト開始剤。選択的に、そして好ましくは、この組成物はホト開始剤のための増感剤を含む。

本発明の光共重合可能な組成物は従来公知の組成物の欠点に打勝つ。例えば、本発明の組成物は優れた貯蔵寿命を有するワンパートの (one-part) 安定な組成物であり、そして室温又はそれ以下でさえ光重合可能である。組成物中のエポキシドの当量数がヒドロキシル含有物質の当量より大きい時には、硬化した組成物は優れたタフネス；耐摩耗性；金属、ガラス、プラスチック、木材及び他の表面への接着性及び化学的攻撃に対する耐性を有する。このエポキシドが組成物の比較的少量のフラクションを構成し、そしてヒドロキシル含

7

られる。

本発明の組成物に有用なエポキシ含有物質は環開裂により重合可能なオキシラン環 (即ち、 $\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-}$) を有する任意の有機化合物である。広くエポキシドと称されるこの物質は単量体エポキシ化合物及び重合体型のエポキシドを含み、そして脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式である。これらの物質は一般に平均して分子当たり少なくとも 1.5 の重合可能なエポキシ基 (好ましくは分子当たり 2 つ又はそれ以上のエポキシ基) を有する。重合体エポキシドは末端エポキシ基を有する線状重合体 (例えばポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル)、スケルトナル (skeletal) オキシラン単位を有する重合体 (例えばポリブタジエンポリエポキシド)、及びペンデントエポキシ基を有する重合体 (例えばグリシジルメタクリレート重合体又は共重合体) を含む。このエポキシドは純粋な化合物であるが、一般に分子当たり一つ、二つ又はそれ以上のエポキシ基を含有する混合物である。分子当たりエポキシ基の「平均の」数は存在す

特開昭52-30899(3)

る物質が多官能性である時には、生成する硬化した組成物の特性は主としてヒドロキシル含有物質の特性に依存する。また、液体ヒドロキシル含有有機物質は液体エポキシドと結合されて低粘度と優れた熱安定性の無溶媒被覆を供する；しかもこの組成物は揮発物の放出なしに、急速に光硬化されて他の望ましい性質を損失することなく丈夫な、可撓性被覆を供する。更に、無溶媒液体組成物を使用する時には、溶媒被覆に関連した問題と欠点が排除され、そしてエネルギー消費と汚染が最小にされる。本発明の組成物は種々の適用、例えば光硬化可能なインキビヒクル、研磨粒子のための結合剤、塗料、接着剤、リトグラフィとレリーフ印刷版面のためのコーティング、金属、木材等のための保護コーティングに使用できる。

エポキシドのための共単量体として適当なヒドロキシル含有有機物質の選択により、光又は電子ビームへ露出により容易に硬化されて所望の物理的性質を有する硬化した組成物を供する、貯蔵安定性、ワンパートの光硬化可能組成物が容易に得

8

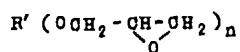
るエポキシ分子の総数でエポキシ含有物質中のエポキシ基の総数を割ることにより決められる。

これらのエポキシ含有物質は低分子単量体物質ないし高分子重合体と異なり、そしてそのバックボーンと置換基の性質で非常に異なる。例えば、バックボーンは任意の型式でよくかつその置換基は室温でオキシラン環と反応性である活性水素原子を含まない任意の基でよい。許容し得る置換基の例はハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基、ホスフエート基等を含む。エポキシ含有物質の分子量は 58 ないし約 100,000 又はそれ以上と異なる。種々のエポキシ含有物質の混合物がまた本発明の組成物に使用できる。

有用なエポキシ含有物質はエポキシシクロヘキサノカルボキシレートのようなシクロヘキセンオキシド基を含有するものを含み、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-5,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシレート、3,4-エポキシ-2-メチル-シクロヘキシルメチル-5,4-

エポキシ-2-メチルシクロヘキサカルボキシレート、及びビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペートにより例示される。この性質の有用なエポキシドの更に詳細なリストについて、米国特許 3,117,099 が参照される。

本発明の実施に特に有用である別のエポキシ含有物質は式：



(式中 R' はアルキル又はアリールであり、そして n は 1 をいし 6 の整数である) のグリシジルエーテル単量体を含む。多価フェノールと過剰のクロロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンを反応させることによつて得られた多価フェノールのグリシジルエーテル(例えば、2,2-ビス-(2,3-エポキシプロポキシフェノール)プロパンのジグリシジルエーテル)がその例である。本発明の実施に使用できるこの型式のエポキシドの別の例は米国特許 3,018,262 及びリー (Lee)

11

チル-5,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、ユニオンカーバイド社からの「E R L-4201」(商品名)、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、ポリプロピレングリコールで変性された脂肪族エポキシ、ジペンテンジオキシド、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ官能性を含有するシリコーン樹脂、難燃性エポキシ樹脂、フェノール-ホルムアルデヒドノボラックの 1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル(例えば、ダウケミカル社からの「DEN-451」及び「DEN-458」(商品名))及びレゾルシノールジグリシジルエーテルを含む。

なお他のエポキシ含有物質は一つ又はそれ以上の共重合可能なビニル化合物とグリシジルアクリレート及びグリシジルメタクリレートのようなグリシドールのアクリル酸エステルの共重合体である。この共重合体の例は 1:1 スチレングリシジルメタクリレート、1:1 メチルメタクリレート

特開 昭52-30899(4)

及びネビル (Neville) による「Handbook of Epoxy Resins」マグローヒルブックス社、ニューヨーク (1967) に記載される。

本発明に使用できる多くの市販のエポキシ含有物質がある。特に、容易に利用し得るエポキシドはオクタデシレンオキシド、エピクロロヒドリン、スチレンオキシド、ビニルシクロヘキセンオキシド、グリシドール、グリシジルメタクリレート、ビスフェノール A のジグリシジルエーテル(例えばシエルケミカル社からの「エポン (Epon) 828」, 「エポン 1004」, 及び「エポン 1010」, ダウケミカル社から「DER-551」, 「DER-552」, 及び「DER-554」の商品名で市販されるもの)、ビニルシクロヘキセンジオキシド(例えばユニオンカーバイド社からの「E R L-4206」(商品名)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート(例えば、ユニオンカーバイド社からの「E R L-4221」(商品分)、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメ

12

-グリシジルアクリレート及び 62.5:24:13.5 メチルメタクリレート-エチルアクリレート-グリシジルメタクリレートである。

他の有用なエポキシ含有物質は周知であり、そしてエピクロロヒドリンのようなエポキシド、例えばエピクロロヒドリン；アルキレンオキシド、例えばプロピレンオキシド；アルケニルオキシド、例えばブタジエンオキシド；グリシジルエステル、例えばエチルグリシデートを含む。

本発明に使用されるヒドロキシル含有物質は少なくとも 1 の、そして好ましくは少なくとも 2 のヒドロキシル官能性を有する任意の液体又は固体の有機物質でよい。また、ヒドロキシル含有有機物質は他の「活性水素」を含まない。用語の「活性水素」は周知でありそして通常当業界で使用され、かつここで使用される時これはツエレビチノフ (Zerewitinoff) による J. Am. Chem. Soc. 第 49 巻、5181 (1927) に記載される方法により決定される活性水素を意味する。勿論、ヒドロキシル含有物質はまた熱的又は光分解的に不安定

である基を実質上含まない；即ち、この物質は約 100℃以下の温度で、又は光共重合可能組成物に対して所望の硬化条件の間に出会う活性光又は電子ビーム照射の存在で分解せず、又は揮発性成分を放出しない。

好ましくはこの有機物質は二つ又はそれ以上の第一又は第二脂肪族水酸基を含む（即ち、この水酸基は非芳香族炭素原子に直接結合される）。この水酸基は末端に配置され、又はこれらは重合体又は共重合体からぶら下つている。（pendent）ヒドロキシル含有有機物質の分子量（即ち数平均分子量）は非常に低い（例えば62）ものから非常に高いもの（例えば百万又はそれ以上）で異なる。ヒドロキシル含有物質の当量（即ち、数平均当量）は好ましくは約31ないし5000の範囲内である。より高い当量の物質が使用される時には、これらは共重合の速度と程度を減ずる傾向を示す。

1のヒドロキシル官能性を有する好適な有機物質の代表例はアルカノール、ポリオキシアルキレ

ングリコールのモノアルキルエーテル、アルキレングリコールのモノアルキルグリコールエーテル及び当業者に公知の他のものを含む。

有用な単量体ポリヒドロキシ有機物質はアルキレングリコール（例えば、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、1,18-ジヒドロキシオクタデカン、3-クロロ-1,2-プロパンジオール）、ポリヒドロキシアルカン（例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール及び他のポリヒドロキシ化合物、例えばN,N-ビス（ヒドロキシエチル）ベンズアミド、2-ブチン-1,4-ジオール、4,4'-ビス（ヒドロキシメチル）ジフェニルスルホン、ひまし油等を含む。

有用な重合体ヒドロキシ含有物質の代表例はポリオキシエチレン、及びジオールに対して100ないし5000の、又はトリオールに対して70

15

ないし3300の当量に対応する、約200ないし約10,000の分子量のポリオキシプロピレングリコールとトリオール；種々の分子量のポリテトラメチレングリコール；他の遊離基重合可能な単量体、例えばアクリレートエステル、ハロゲン化ビニル又はスチレンとヒドロキシプロピルとヒドロキシエチルアクリレート及びメタクリレートの共重合体；ビニルアセテート共重合体の加水分解又は一部加水分解によつて形成されたペンデント水酸基を含有する共重合体、ペンデント水酸基を含有するポリビニルアセタール樹脂；ヒドロキシエチル化及びヒドロキシプロピル化セルロースのような変性セルロース重合体；ヒドロキシ末端化ポリエステル及びヒドロキシ末端化ポリラクトン及びヒドロキシ末端化ポリアルカジンを含む。

有用な市販のヒドロキシル含有物質はポリテトラメチレンエーテルグリコールの「ポリメグ（Polymeg）」（商品名）シリーズ（クエーカーオーツ社から市販）、例えば「ポリメグ」（商品名）650、1000及び2000；第二水酸基を有

16

するポリオキシアルキレンテトラールの「ペプ（Pep）」（商品名）シリーズ、例えばペプ」（商品名）450、550及び650；ポリビニルアセタール樹脂の「ブチパール（Butvar）」（商品名）シリーズ（モンサントケミカル社から市販）、例えば「ブチパール」（商品名）B-72A、B-73、B-76、B-90及びB-98；「フォームバー（Formvar）」（商品名）7/70、12/85、7/95B、7/95E、15/95B及び15/95E；ポリカプロラクトンポリオールの「POP」（商品名）シリーズ（ユニオンカーバイドから市販）、例えば「POP」（商品名）0200、0210、0230、0240、0300；脂肪族ポリエステルジオールの「パラプレックス（Paraplex）U-14B」（商品名）（ロームアンドハスから市販）；飽和ポリエステルポリオールの「マルترون（Multron）」R（商品名）シリーズ（モーバイケミカル社から市販）、例えば「マルترون」（商品名）R-2、R-12A、R-16、R-18、R-58、R-68、及び

R-74; 約100の当量を有するヒドロキシプロピル化セルロースの「クルセル(Klucel)E」(商品名)(ハーキュレス社から市販); 及び約400のヒドロキシル当量を有するセルロースアセテートブチレートエステルの「アルコールソリュブルブチレート(Alcohol Soluble Butyrate)」(商品名)(イーストマンコダックから市販)を含む。

本発明の組成物に使用されるヒドロキシ含有有機物質の量はエポキシドとこのヒドロキシ含有物質の相溶性、ヒドロキシ含有物質の当量と官能性、最終硬化組成物に所望される物理的性質、光硬化の所望される速度等の要因に応じて、広い範囲にわたって異なる。

概して言えば、組成物中のヒドロキシ含有物質の増加する量と共に、硬化生成物は改良された衝撃抵抗、落質への接着、可撓性及び硬化中減少した収縮を示し、そして対応して硬脆、引張強さ及び耐溶剤性に徐々の減少がある。

単官能性及びポリ官能性ヒドロキシ含有物の

19

としてエポキシ樹脂の可撓化(例えば金属上の保護被覆のために)が望まれる適用に対して、0.001/1程度の低い比が改良された結果を供する。エポキシドが主としてポリヒドロキシ含有フィルム形成性熱可塑性有機物質のための不溶化剤として供される適用に対して(例えば、印刷版面のための被覆)、エポキシド当量に対するヒドロキシル当量の比は10/1程度に高い。概して言えば、ヒドロキシル当量が高くなるにつれて、この物質は硬化組成物へ一定程度のタフネスと可撓性を付与することに更に有効である。

所望の時には、ヒドロキシ含有物質の混合物が使用できる。例えば、二つ又はそれ以上のポリ官能性ヒドロキシ物質の混合物、ポリ官能性ヒドロキシ物質と共に一つ又はそれ以上の単官能性ヒドロキシ物質を使用できる。

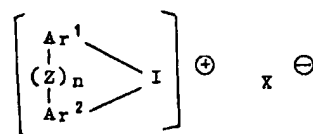
本発明の組成物に無用であるホト開始剤は2種類、即ち芳香族ヨードニウム錯塩と芳香族スルホニウム錯塩である。

芳香族ヨードニウム錯塩は式：

両方は本発明の組成物に所望の結果を供するけれども、ポリ官能性ヒドロキシ含有物質の使用が多くの適用に対して極めて好ましいが、単官能性ヒドロキシ含有物質が低粘度、溶剤を含まない被覆組成物を供するのに特に有効である。明らかに2以下(例えば1ないし1.5)の官能性を有するヒドロキシ含有有機物質を使用する時には、エポキシの当量当り約0.2より大きい当量のヒドロキシルが一般に内部強度と引張強さにおいて低くそして溶剤攻撃を受け易く、結果的に多くの適用に対して不適当である硬化組成物を供する傾向を示す。この傾向はヒドロキシ含有物質の増加する当量と共に益々より明白になる。従つて、単官能性ヒドロキシ物質を使用する時には、その当量が約250より大きくないことが好ましい。

ポリ官能性ヒドロキシ含有物質が使用される時には、硬化組成物に所望される性質に応じて、これは任意の量で使用できる。例えば、エポキシドの当量に対するヒドロキシ含有物質の当量の比は約0.001/1ないし10/1で異なる。主

20



[式中Ar¹とAr²は4ないし20炭素原子を有する芳香族基でありそしてフェニル、チエニル、フラニル及びピラゾリル基からなる群から選択され；Zは酸素；イオウ；S=O；O=O；O=S=O；R-NここでRはアリール(フェニルのような6ないし20炭素の)、又はアシル(アセチル、ベンゾイル等のような2ないし20炭素の)である；炭素対炭素結合；又はR₁-O-R₂ここでR₁とR₂は水素、1ないし4炭素のアルキル基、及び2ないし4炭素のアルケニル基から選択される；からなる群から選択され、そしてnはゼロ又は1であり、そしてしかもX⁻はテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート及びヘキサフルオロアンチモネートから選択されたハロゲン含有錯陰イオンである]のものである。

芳香族ヨードニウム陽イオンは安定でありかつ当業者に周知でありそして認められている。例えば、米国特許 465,565, 906 ; 3,712,920 ; 3,759,989 及び 3,763,187 ; エフ. ベリンガー (F. Beringer) 等の Diaryliodonium Salts IX, J. Am. Chem. Soc. 81, 342-51 (1959) そして エフ. ベリンガー 等の Diaryliodonium Salts XXIII, J. Chem. Soc. 1964, 442-51 ; エフ. ベリンガー 等の Iodonium Salts Containing Heterocyclic Iodine, J. Org. Chem. 30, 1141-8 (1965) を参照せよ。

代表的な Ar^1 及び Ar^2 基はフェニル、チエニル、フラニル及びピラゾリル基から選択された4ないし20炭素原子を有する芳香族基である。これらの芳香族基は選択的に一つ又はそれ以上の縮合ベンゾ環 (例えば、ナフチル等 ; ベンゾチエニル、ジベンゾチエニル ; ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル等) を有してもよい。この芳香族基はまたエポキシド及びヒドロキシと本質上非反応性である下記の非塩溶性基の一つ又はそれ以上で置換さ

25

トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル等)、及びペルフルオロアルキルスルホニル基 (例えばトリフルオロメチルスルホニル、ペルフルオロプロチルスルホニル等) 。

芳香族ヨードニウム錯塩ホト開始剤の好適を例は下記のものを含む :

ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ (4 - メチルフエニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート
フェニル - 4 - メチルフエニルヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ (4 - ヘプチルフエニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ (3 - ニトロフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
ジ (4 - クロロフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート
ジ (ナフチル) ヨードニウムテトラフルオロボレート
ジ (4 - トリフルオロメチルフエニル) ヨード

れてもよい : ハロゲン、ニトロ、N - アリールアニリノ基、エステル基 (例えばアルコキシカルボニル、例えばメトキシカルボニル及びエトキシカルボニル、フェノキシカルボニル)、スルホエステル基 (例えばアルコキシスルホニル、例えばメトキシスルホニル及びプロトキシスルホニル、フェノキシスルホニル等)、アミド基 (例えばアセトアミド、ブチルアミド、エチルスルホアミド、等)、カルバミル基 (例えばカルバミル、N - アルキルカルバミル、N - フェニルカルバミル等)、スルファミル基 (例えば、スルファミル、N - アルキルスルファミル、N, N - ジアルキルスルファミル、N - フェニル - スルファミル等)、アルコキシ基 (例えばメトキシ、エトキシ、プロトキシ等)、アリール基 (例えばフェニル)、アルキル基 (例えばメチル、エチル、プロチル等)、アリールオキシ基 (例えばフェノキシ)、アルキルスルホニル (例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル等)、アリールスルホニル基 (例えばフェニルスルホニル基)、ペルフルオロアルキル基 (例えば

24

ニウムテトラフルオロボレート

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

ジ (4 - メチルフエニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート

ジ (4 - フェノキシフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート

フェニル - 2 - チエニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

3, 5 - ジメチルピラゾリル - 4 - フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート

2, 2' - ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート

ジ (2, 4 - ジクロロフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

ジ (4 - メトキシフェニル) ヨードニウムヘキサ

可溶性であるので、これらが好ましい。

この芳香族ヨードニウム錯塩はペリンガー等の J. Am. Chem. Soc. 81, 342 (1959) の教示に従つて(例えばジフェニルヨードニウムビスアルフエートのようを)対応する芳香族ヨードニウム単純塩の複分解により製造される。かくして、例えば錯塩ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレートは水約 30 ml 中の銀フルオロボレート 29.2 g (150 ミリモル)、フルオロホウ酸 2 g 及びリン酸 0.5 g を含有する水溶液を 60 °C で塩化ジフェニルヨードニウム 44 g (139 ミリモル) の溶液へ添加することにより製造される。沈殿するハロゲン化銀をろ別しそしてこのろ液を濃縮して再結晶により精製されるジフェニルヨードニウムフルオロボレートを生ずる。

(1) 硫酸中の硫酸ヨージルと二つの芳香族化合物のカップリング、(2) 酢酸-無水酢酸-硫酸中のヨウ素酸塩と二つの芳香族化合物のカップリング、(3) 酸の存在でアシル化ヨージンと二つの芳香族化合物のカップリングそして(4) 酸の存在で別の芳香

サフルオロホスフエート

ジ(4-プロモフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

ジ(3-カルボキシフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

ジ(3-メトキシカルボニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

ジ(3-メトキシスルホニルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

ジ(4-アセトアミドフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

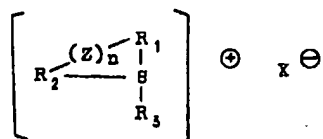
ジ(2-ベンゾチエニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフエート

本発明の組成物に使用に適している芳香族ヨードニウム錯塩の中で好適な塩はジアリールヨードニウムヘキサフルオロホスフエート及びジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネートである。一般にこれらの塩は更に熱安定性であり、よりはよい反応を促進し、そして錯イオンの他の芳香族ヨードニウム塩より不活性有機溶媒に更に

27

族化合物とヨードン化合物、ヨードソジアセート又はヨードオキシ化合物の縮合を含む種々の方法により前記のペリンガー等に従つてこの芳香族ヨードニウム単純塩が製造される。方法(3)、例えばベンゼン 55.5 ml、無水酢酸 50 ml 及びヨウ素酸カリウム 53.5 g のよくかき混ぜた混合物へ 5 °C で 8 時間にわたつて濃硫酸 55 ml 及び無水酢酸 50 ml の混合物を添加することによつてジフェニルヨードニウムビスアルフエートが製造される。この混合物を 0 - 5 °C で更に 4 時間かき混ぜ、そして 48 時間室温でかき混ぜ、そしてジエチルエーテル 500 ml で処理する。濃縮すると、粗ジフェニルヨードニウムビスアルフエートが沈殿する。所望に応じて、これは再結晶により精製できる。

本発明の組成物の使用に適した芳香族スルホニウム錯塩ホト開始剤は式：



28

〔式中 R_1 、 R_2 及び R_3 はこの基の少くとも一つが芳香族である場合には、同一又は異なつてもよく、そしてこの基は 4 ないし 20 炭素原子を有する芳香族基(例えば置換及び未置換フェニル、チエニル、及びフラニル)及び 1 ないし 20 炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択できる〕により定義できる。ここで使用される用語の「アルキル」は置換アルキル基(例えば、ハロゲン、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールのような置換基)を含むことを意味する。好ましくは、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は各々芳香族である。 Z は酸素；イオウ； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ； $\text{R}-\text{N}$ ここで R はアリール(6 ないし 20 炭素の、例えばフェニル)又はアシル(2 ないし 20 炭素の、例えばアセチル、ベンゾイル等)である；炭素対炭素結合；又は $\text{R}_4-\text{O}-\text{R}_5$ ここで R_4 と R_5 は水素、1 ないし 4 炭素原子を有するアルキル基、及び 2 ないし 4 炭素原子を有するアルケニル基からなる群から選択される；からなる群から選択され、そして n はゼロ又は 1 であり；そして X^- はテトラフルオロボレー

ト、ヘキサフルオロホスフェート、ヘキサフルオロアルセネート及びヘキサフルオロアンチモネートからなる群から選択されたハロゲン含有錯陰イオンである。

芳香族スルホニウム塩は公知でありそして当業者に認められている。例えば、ジーエツチウイガン(D. G. H. Wiegand)等の *Synthesis and Reactions of Triarylsulfonium Halides*, J. Org. Chem. 33, 2671-75 (1968) に記載された工程に従つてトリアリーール-置換スルホニウム化合物が製造できる。またアルキル置換を有する芳香族スルホニウム塩はケー・オークボ(K. Okubo)等の J. Org. Chem. 36, 5149-55 (1971) に記載される工程によつて製造できる。トリアリーール置換スルホニウム化合物を製造するための好適な方法はここで参照として挿入される米国特許第2,807,648に記載され、これからスルホニウム錯塩が作られる。所望の錯陰イオンの金属又はアンモニウム塩で複分解によつてハロゲン化物塩のように対応する単純塩からスルホニウム錯塩

が製造できる。

このスルホニウム錯塩は少くとも一つの、そして好ましくは三つの芳香族基で置換される。代表的な基は4ないし20炭素原子を有する芳香族基であり、そしてフェニル、チエニル及びフラニル基から選択される。これらの芳香族基は選択的に一つ又はそれ以上の縮合ベンゾ環(例えばナフチル等; ベンゾチエニル、ジベンゾチエニル; ベンゾフラニル、ジベンゾフラニル等)を有する。この芳香族基はまた所望に応じてエポキシド及びヒドロキシと本質上非反応性である一つ又はそれ以上の下記の新塩基性基により置換してもよい; ハロゲン、ニトロ、アリーール、エステル基(例えばアルコキシカルボニル、例えばメトキシカルボニル及びエトキシカルボニル、フェノキシカルボニル及びアシルオキシ、例えばアセトキシ及びプロピオニルオキシ)、スルホエステル基(例えばアルコキシスルホニル、例えばメトキシスルホニル及びプロトキシスルホニル、フェノキシスルホニル等)、アミド基(例えばアセトアミド、ブチルア

51

ミド、エチルスルホンアミド等)、カルバミル基(例えばカルバミル、N-アルキル-カルバミル、N-フェニルカルバミル等)、スルファミル基(例えば、スルファミル、N-アルキルスルファミル、N, N-ジアルキルスルファミル、N-フェニルスルファミル等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、プロトキシ等)、アリーール基(例えばフェニル)、アルキル基(例えばメチル、エチル、ブチル等)アリーールオキシ基(例えばフェノキシ)、アルキルスルホニル(例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、等)、アリーールスルホニル基(例えば、フェニルスルホニル基)、ペルフルオロアルキル基(例えば、トリフルオロメチル、ペルフルオロエチル等)、及びペルフルオロアルキルスルホニル基(例えばトリフルオロメチルスルホニル、ペルフルオロブチルスルホニル等)。

好適な芳香族スルホニウム錯塩ホト開始剤の例は下記のものを含む:

トリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレ

52

ート

メチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート

ジメチルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート

トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

ジフェニルナフチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート

トリトリルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート

アニシルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

4-プロトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート

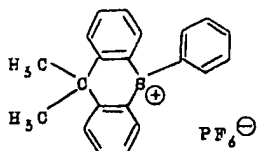
4-クロロフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート

トリス(4-フェノキシフェニル)スルホニウ

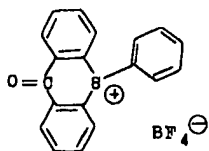
ムヘキサフルオロホスフエート
 ジ(4-エトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート
 4-アセトキシ-フェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート
 トリス(4-チオメトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフエート
 ジ(メトキシスルホニルフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート
 ジ(メトキシナフチル)メチルスルホニウムテトラフルオロボレート
 ジ(カルボメトキシフェニル)メチルスルホニウムヘキサフルオロホスフエート
 4-アセトアミドフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート
 ジメチルナフチルスルホニウムヘキサフルオロホスフエート
 トリフルオロメチルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート
 メチル(N-メチルフエノチアジニル)スルホ

35

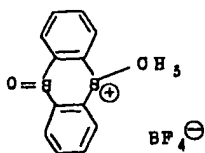
ルオロホスフエート)



(10-フェニル-9,9-ジメチルチオキサニウムヘキサフルオロホスフエート)



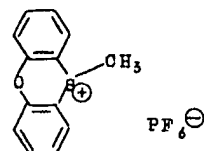
(10-フェニル-9-オキシチオキサニウムテトラフルオロボレート)



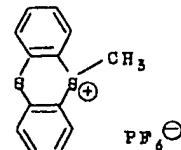
(5-メチル-10-オキシチアンスレニウムテトラフルオロボレート)

特開 昭52-30899(10)

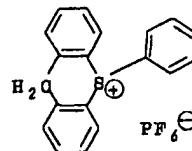
ニウムヘキサフルオロアンチモネート
 フェニルメチルベンジルスルホニウムヘキサフルオロホスフエート



(10-メチルフエノキシアジニウムヘキサフルオロホスフエート)

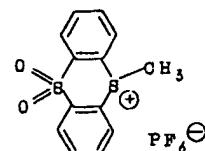


(5-メチルチアンスレニウムヘキサフルオロホスフエート)



(10-フェニルチオキサニウムヘキサフルオロホスフエート)

36



(5-メチル-10,10-ジオキシチアンスレニウムヘキサフルオロホスフエート)

本発明の組成物に使用に適している芳香族スルホニウム錯塩の中で、好適な塩はトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフエートのようなトリアリール置換塩である。トリアリール置換塩はモノ及びジアリール置換塩より更に熱安定性であるのでこれらが適し、これにより長い貯蔵寿命を有するワンパートの硬化可能な系を供する。また一定の露光で光硬化の速度はトリアリール置換錯塩が使用される時より大きい。トリアリール置換錯塩はまた染料増感に対して更に受け易い。結果的に、この錯塩の使用はグラフィック技術の適用及び近紫外線と可視光が露出のため使用される他の適用にずっと更に有用である光重合可能な組成物を生ずる。

本発明の光重合可能な組成物は接着剤、コーキング及びシーリング化合物、成形及び鑄造化合物、ポッティング及びカプセル化化合物、含浸及び被覆化合物等として、使用される特定の有機物質及び芳香族スルホニウム錯塩に依りて使用できる。この光共重合可能な組成物はワンパートのその場硬化組成物として使用できる。

所望に依りて、この光共重合可能な組成物に約50容積部までの又はそれ以上の種々の従来の非基本的充填剤（例えば、シリカ、タルク、ガラス泡、粘土、粉末金属、例えばアルミニウム、酸化亜鉛等）粘度調節剤、ゴム、粘着化剤、顔料等を含有させてもよい。

この光共重合可能な組成物は優れた衝撃抵抗と耐摩耗性、及び金属、プラスチック、ゴム、ガラス、紙、木及びセラミックスのような堅い、弾性的かつ可塑性基質へ接着；殆どの溶剤と化学品に対する優れた耐性そして高い溶解力の像を形成するその性能により保護コーティングとグラフィック技術の分野で種々の適用に特に適している。こ

59

また電子ビーム照射へ露出により重合できる。概して言えば、必要な線量は1以下ないし100メガラッド又はそれ以上である。電子ビーム硬化の主たる利点の一つは高濃に着色された組成物が活性輻射線へ露出することより早い速度で有効に硬化できることにある。

この硬化はトリガされた反応であり、即ち芳香族ヨードニウム又はスルホニウム錯塩のデグラデーションが一度輻射線源へ露出により開始されると、この硬化反応が進みそして輻射線源が除去された後にも続く。輻射線源へ露出の間又は後で熱エネルギーの使用は一般に硬化反応を促進し、そして適度に温和な増加さえも硬化速度を大いに促進する。

本発明の光重合可能な組成物に有用な芳香族ヨードニウム錯塩はそれ自体紫外線にのみ感光性である。しかしながら、これらはここで参照として挿入される米国特許第3,729,515の教示に従って、公知の光分解性有機ハロゲン化合物のための増感剤によりスペクトルの近紫外及び可視区域

の用途の中にはケミカルミリングのために酸-及びアルカリレジスト像、グラビア像、オフセット版面、フレキソグラフィック印刷、スクリーンレスリットグラフィ、レリーフ印刷版面、ステンシルメーキング、印刷回路のためのマイクロ像、情報蓄積のためマイクロ像、紙、ガラス、金属表面及び光硬化保護コーティングの装飾を製造することがある。この組成物はまたガラス布等の基質に含浸するため使用されて熱硬化性液体組成物が使用に適さない多くの製造及び修理工程に有用である貯蔵安定性生成物を得る。

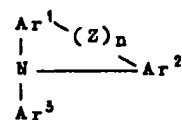
本発明の組成物の光重合は紫外線と可視スペクトル区域以内の波長で活性輻射線を放出する任意の輻射線源に組成物を露出すると起こる。好適な輻射線源は水銀、キセノン、カーボンアーク及びタングステンフィラメントランプ、太陽光等を含む。露出は使用される特定の重合可能な物質と芳香族錯塩の量、そして輻射線源及び媒からの距離と硬化されるべき被覆の厚さに依りて、約1秒以下ないし10分又はそれ以上である。この組成物は

40

に増感できる。例示の増感剤は下記のカテゴリー内に見られる：芳香族アミン、及び着色された芳香族多環式炭化水素。強塩基性アミノ化合物は重合を遅延するのでこの化合物の使用はあまり望ましくない。

本発明の光重合可能な組成物に有用な芳香族スルホニウム錯塩はそれ自体紫外線にのみ感光性である。しかしながら、これらは選択された一群の増感剤によりスペクトルの近紫外及び可視区域に増感される。有用な増感剤は下記のカテゴリー内に見られる：

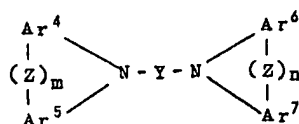
(1) 式：



（式中 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は6ないし20炭素原子を有する芳香族基であり、そして同一又は異なつてもよい。この芳香族基は所望に依りてヒドロキシ、アルコキシ、アシル又はアルキルで置換してもよい。Zは酸素；イオウ； $\text{S}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{O}$ ； $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ；

$R-N$ ここで R はアリール（6 ないし 20 炭素の、例えばフェニル、ナフチル等）であり；炭素対炭素結合；又は R_4-C-R_5 ここで R_4 と R_5 は水素、1 ないし 4 炭素のアルキル基、及び 2 ないし 4 炭素のアルケニル基から選択される；からなる群から選択され、そしてここで n は 0 又は 1 である）を有する芳香族第三アミン。

(2) 式



（式中 Y はアリーレン及び $\text{Ar}^8-Z-\text{Ar}^9$ から選択された 2 個の基であり、ここで Z は芳香族第三アミンに対して前記に記載した通り； Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 、 Ar^8 及び Ar^9 は 6 ないし 20 炭素原子を有する芳香族基でありかつ同一又は異なつてもよく；そして m と n はゼロ又は 1 である。この芳香族基は所望に応じてヒドロキシル、アルコキシ、アシル又はアルキルのような基で置換できる）を有す

4 5

る安定性縮合形で（即ち、錯塩の高いレベルで、例えば 10 ないし 30 重量部で）製造できる。

概して言えば、重合の速度は一定の波長又は照射で錯塩の量が増加するにつれて増大する。また重合の速度はまた光強度又は電子線量が增加するにつれて増大する。組成物をより長い波長の輻射線に対して増感性にするため増感剤が使用される組成物に対して芳香族錯塩の部当り約 0.01 ないし 1.0 重量部の増感剤が使用できる。

本発明の光共重合可能な組成物は「安全光」条件下で、有機物質と芳香族錯塩及び使用される時には増感剤を単に混合することによつて製造される。この混合を行なう時に所望に応じて好適な不活性溶剤が使用できる。好適な溶剤の例はアセトン、塩化メチレンであり、そしてエポキシド、ヒドロキシル含有物質、芳香族錯塩又は増感剤と認めうるほどに反応しない任意の溶剤を含む。重合されるべき液体有機物質は重合されるべき他の液体又は固体有機物質のため溶剤として使用できる。材料の溶液を得ることを補助するため、そして被

る芳香族第三アミン。

(3) 少なくとも三つの縮合ベンゼン環を有しそしてエフ・エー・マツトセン (F. A. Matsen) の J. Chem. Physics 24, 602 (1956) の方法により計算されるように、約 7.5 eV 以下のイオン化エネルギーを有する芳香族多環式化合物。

前記の有用な種類内に入る代表的な増感剤は例えばトリフェニルアミン、2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン、アントラセン、9-メチル-アントラセン、ルブレン、ペリレン及びテトラフェニルベンジジインを含む。

本発明の組成物に使用できる芳香族ヨードニウム又はスルホニウム錯塩の量は有機物質（即ちエポキシドプラスヒドロキシル含有物質）100 重量部当り約 0.1 ないし 50 重量部、そして好ましくは有機物質の 100 部当り約 1 ないし 10 部である。所望に応じて、この組成物は更に商業上実際の被覆組成物へ後の希釈に適している（例えば、使用される場所で、更にエポキシド又はヒドロキシル含有物質又は両方を添加することによる）貯

4 4

蔵の目的のために組成物へ好適な粘度を供することとを補助するため不活性溶剤が使用できる。温和な加熱と共に又はなしで有機物質に芳香族錯塩と増感剤を単に溶解させることにより無溶剤組成物が製造できる。

本発明を例示するのに役立つ下記の実施例では、特記しない限りすべての部は重量部であり、そしてすべての百分率は重量百分率である。

実施例 1-5

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート 0.5 部と 2-エチル-9, 10-ジメトキシアントラセン 0.05 部を含有するエポキシ樹脂（エポキシ当量 185）10 部へ、下記の表に示すように、別々の例で種々の量のポリオキシテトラメチレングリコール（「ポリメグ (Polymeg)」650（商品名）、ヒドロキシル当量 325）を添加した。優れた安全性を有する生成物を厚さ 100 ミクロンの光共重合可能な被覆を残すようにポリエステルフィルム（75 ミクロン）上にナイフ被覆した。これらの試料を 7 インチ（17.5 cm）

の距離でゼネラルエレクトリック R 3 T 7 5 0 0
ワット水銀蒸気灯に各々露出した。硬化するのに
各試料の被曝のために必要とされる時間を第1表
に記録する。硬化後、各被覆を自立性フィルム
の形でポリエステル基質からストリップできた。

第 1 表

| 実施例 No | ポリメグ 650 ¹ (商品名) (部) | 露出時間 (秒) |
|--------|------------------------------------|-------------|
| 1 | 2 | 20 |
| 2 | 4 | 35 |
| 3 | 6 | 40 |
| 4 | 8 | 45 |
| 5 | 10 | 50 |

実施例 1 - 5 の各々で硬化した被覆 (即ちフイルム) は透明であり、そしてフイルムの可撓性は
実施例 1 から 5 へ連続して増加し、一方フイルム
収縮は減少した。

各フイルムの秤量した試料をアセトンで満たし

47

ス)、100% 固体光共重合可能な組成物を製造
した:

| | 部 |
|------------------------------|-------|
| エポキシ樹脂 (当量 157) | 5 |
| ポリオキシエチレングリコール (当量 200) | 2 |
| ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホス フェート | 0.25 |
| 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン | 0.025 |

50℃で50分間加熱しかつきまぜながらこの
成分を混合した。次に生成する貯蔵安定性組成物
を75ミクロンの厚さで被覆しそして5インチ
(12.7 cm) の距離で275ワットゼネラルエ
レクトリック太陽灯に55秒間露出した。透明な自
立性、丈夫なフイルムが得られた。

実施例 7

6時間下記成分をボールミルすることによつ
て着色された、100% 固体の、流動性の、光共
重合可能な、貯蔵安定性組成物を製造した:

特開 昭52-30899(13)

たジャーに入れ、そして周期的にふりまぜながら
7日間放電した。次に試料をジャーから取出し、
24時間空気中で乾燥し、そして次に再び秤量し
て重量損失を測定した。実施例 1、2 及び 3 から
フィルムの試料は殆ど膨潤をしにかつ重量損失を
しに優れた耐溶剤性を示した。実施例 4 及び 5 か
らの試料は各々全重量の3.7% 及び 7.5% を失つ
た。すべてのヒドロキシル含有物質は実施例 1、
2 及び 3 においてエポキシドと反応し、91% と
85% が実施例 4 及び 5 で各々エポキシドと反応
した。

物理的測定により実施例 2 のフィルムは 6500
p. s. i. の引張強さと破壊時で5% 伸びを示し、一
方実施例 3 のフィルムは 1060 p. s. i. の引張強
さと53% 伸びを有した。これは広範囲の物理的
性質がエポキシドとヒドロキシル含有物質の相対
量を変えることによつて本発明の組成物から得ら
れることを示す。

実施例 6

下記の成分を使用して低粘度 (1, 3 ストーク

48

| | 部 |
|------------------------------|-------|
| エポキシ樹脂 (当量 157) | 6 |
| ポリオキシエチレングリコール (当量 200) | 3 |
| 酸化亜鉛 | 9 |
| ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホス フェート | 0.25 |
| 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン | 0.025 |

この組成物の55ミクロン厚さのフィルムを5イ
ンチ (12.7 cm) の距離で275ワットゼネラル
エレクトリック太陽灯へ60秒間露出により可撓
性、自立性白色フィルムへ硬化した。

実施例 8 - 20

別々の実施例で種々のエポキシド、ヒドロキシ
ル含有物質及び錯塩ホト開始剤を使用して幾つか
の光共重合可能な貯蔵安定性組成物を製造した。
温和に加熱しながら成分を共に混合することによ
つて組成物を製造した。使用した成分、及び露光
条件を下記の第1表に示す。この太陽灯は5イン
チ (12.7 cm) の距離で使用した275ワットゼ
ネラルエレクトリック太陽灯であり、そして R 3

T 7 は 7 インチ (17.5 cm) の距離で使用したゼネラルエレクトリック 500 ワット水銀蒸気灯であつた。各実施例において、十分に硬化された、透明な、丈夫な、可撓性フィルムが得られた。

51

第 1 表

| 実施例% | エポキシド (5重量部) | ヒドロキシ含有物質 | | 錯塩部 | | 増感剤部 | | 被覆厚さ (ミクロン) | 露出 (秒) | ランプ |
|------|-----------------|------------|-----|---|-------|----------------|-------|----------------|-----------|------|
| | | 型 式 | 重量部 | 型 式 | 部 | 型 式 | 部 | | | |
| 8 | 'ERL-4221' | 'PPG-400' | 5 | ϕ_2 IPF ₆ | 0.25 | DMA* | 0.025 | 150 | 80 | 太陽灯 |
| 9 | ' | 'PEG-1000' | 5 | ' | ' | ' | ' | 50 | 35 | ' |
| 10 | 'エボン828' | 'PPG-400' | 1 | ' | ' | ' | ' | 75 | 40 | H3T7 |
| 11 | 'DER-551' | ジエチレングリコール | 0.5 | ' | ' | ' | ' | 45 | 45 | ' |
| 12 | 'ERL-4221' | 'PEG-400' | 2 | ϕ_2 8OH ₃ PF ₆ | ' | ' | ' | 50 | 240 | ' |
| 13 | 'DER-551' | 'ポリメグ1000' | 5 | ϕ_2 IPF ₆ | ' | ' | ' | 90 | 35 | ' |
| 14 | ' | 'ポリメグ2000' | 2 | ' | ' | ' | ' | 100 | 45 | ' |
| 15 | 'ERL-4221' | 'PPG-400' | 5 | ϕ_3 8PF ₆ | 0.20 | 無し | | 50 | 90 | ' |
| 16 | ' | ' | 5 | ϕ_2 18bPF ₆ | ' | 無し | | 50 | 180 | ' |
| 17 | 'エボン1004' | 'ポリメグ650' | 1 | ϕ_3 8PF ₆ | 0.25 | DMA | 0.025 | 90 | 500 | ' |
| 18 | 'エボン1010' | ' | 1 | ' | ' | ' | ' | 50 | 500 | ' |
| 19 | 'ERL-4221' | 'PEG-400' | 2 | ϕ_2 IPF ₆ | 0.025 | 無し | | 50 | 600 | ' |
| 20 | 'DER-551' | 'PEP-550' | 2 | ' | 0.20 | トリフェニル- アミン | 0.02 | 50 | 120 | ' |

* 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン

実施例 2 1

示した量で下記の成分を室温でかきまぜることによつて貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造した：

| | 部 |
|--|------|
| ヒドロキシ含有物質（「クリセル（KluCel）B」（商品名）第二水酸基を含有するヒドロキシプロピル化セルロース重合体の15%メタノール溶液） | 16 |
| エポキシ樹脂（「ERL-4221」（商品名）） | 1.4 |
| ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート | 0.56 |
| 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン | 0.11 |

針金を巻いた棒を使用して約60ミクロンの湿性厚さでこの生成する組成物を陽極処理アルミニウムシート上に被覆した。乾燥した試料を5インチ（12.7cm）の距離で275ワットゼネラルエレクトリック太陽灯に60秒間T2写真用ステツプタプレットを通して露出した。次に露出した試料を流水下に保つて非光不溶化区域を溶解する。ステツプタプレットの7ステツプアルミニウムシ-

5 3

75ミクロン）の上に50ミクロンの湿性厚さにナイフ被覆し、そして1時間風乾した。この試料を実施例21の方法に従つて15秒間露出しそして次にメタノールに浸漬した。現像後ステツプタプレットの4ステツプが残つた。

実施例 2 3

実施例22におけるように貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造したが、ただし「プチパールB-75」（商品名）を「プチパールB-98」（商品名）（50,000-54,000の分子量、18-20%のヒドロキシ含量、0-2.5%のアセテート含量、及び80%のプチラール含量を有する市販のポリビニルプチラール樹脂）で置き換えた。この組成物を被覆し、乾燥し、そして20秒間露出し、次に実施例22の工程に従つて現像した。現像後ステツプタプレットの5ステツプが残つた。

実施例 2 4 - 2 6

「アルコールソリユープルプチレート」（商品名）（平均して47.2%のプチリル、1.6%のア

ト上に残つた。硬化した被覆はインキ受容性であり、かつリトグラフィ印刷版面として有用であつた。

実施例 2 2

下記の成分を共にかきまぜることによつて貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造した：

| | 部 |
|--|------|
| ヒドロキシ含有物質（「プチパールB-75」（商品名）の10%メタノール溶液） | 25 |
| n-ブタノール | 2 |
| エポキシ樹脂（「ERL-4221」） | 1 |
| ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート | 0.4 |
| 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン | 0.12 |

この「プチパールB-75」（商品名）は50,000-80,000の分子量、17.5-21.0%のヒドロキシ含量、0-2.5%のアセテート含量、及び80%のプチラール含量を有する市販のポリビニルプチラール樹脂である。

この組成物をポリエステルフィルム（厚さ

5 4

セチル及び4.53%のヒドロキシ含量を有する市販のセルロースアセテートプチレートエステル）の10%溶液（メタノール中）25部にジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート0.4部及び2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン0.12部を溶解することによつてマスター溶液を製造した。別々の実施例で、マスター溶液5部を種々のエポキシドと混合し、生成する貯蔵安定性組成物を陽極処理アルミニウムシート上に被覆し、そして次に実施例21の工程に従つて現像したが、ただしこの露出したシートを水の代りにメタノールで現像した。使用したエポキシド、露出時間、及び不溶性のままであるステツプタプレットのステツプの数を下記の第Ⅱ表に示す。

第 Ⅱ 表

| 実施例 No | エポキシド | 部 | 露出(秒) | 不溶性ステツプ |
|--------|--------------|-----|-------|---------|
| 2 4 | 「DER-531」 | 0.5 | 30 | 4 |
| 2 5 | 「ERL-4221」 | 0.5 | 60 | 5 |
| 2 6 | 「DER-XD7818」 | 0.1 | 60 | 7 |

' D E R - X D 7 8 1 8 ' (商品名) は 5 4 0 0 cps の粘度及び 1 6 5 のエポキシド当量を有する芳香族グリシジルエーテル型のエポキシ樹脂である：ダウケミカル社から市販。

実施例 2 7

下記の成分を共にかきまぜることによつて貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造した：

| | 部 |
|---|------|
| ヒドロキシル含有物質 (' プチパール B - 7 6 ' の 1 0 % アセトン溶液) | 12.5 |
| n - プタノール | 1 |
| エポキシ樹脂 (' ERL-4221 ') | 0.4 |
| トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロ ホスフェート | 0.2 |
| トリフェニルアミン | 0.06 |

' プチパール B - 7 6 ' は 5 0,000 - 8 0,000 の分子量、1 7.5 - 2 1 % のヒドロキシル含量、0 - 2.5 % のアセテート含量、及び 8 0 % のプチラール含量を有する市販のポリビニルプチラール樹脂である。

5 7

チ (1 7.5 mm) の距離で使用したゼネラルエレクトリック 5 0 0 ワット水銀蒸気灯であつた。

特開 昭 52-30899(16)

この組成物をポリエステルフィルム (7 5 ミクロン) 上に 5 0 ミクロンの湿性厚さにナイフ被覆し、そして 1 時間風乾した。次に実施例 2 1 の工程と装置を使用して、2 分間 2 7 5 ワット太陽灯へこの試料をステップタプレットを通して露出し、その後試料にメタノールを噴霧した。被覆の不溶化により 5 固体ステップと 4 部分ステップが残つた。

実施例 2 8 - 4 3

別々の実施例では幾つかの貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造し、ここでは光に露出するとエポキシドが種々の型式のヒドロキシル含有末端化ポリカプロラクトン及び脂肪族ポリオールと共に共重合する。これらの種々の組成物を下記の第 IV 表に記載する。各実施例では成分を温和に加熱しながら共にかきまぜた。露出すると (第 I 表に表示した条件下で) 組成物は透明な、丈夫な、可撓性フィルムへ硬化した。太陽灯は 5 インチ (12.7 cm) の距離で使用した 2 7 5 ワットゼネラルエレクトリック太陽灯でありそして H 3 T 7 は 7 イン

5 8

| 実施例No | エポキシド (5重量部) | ヒドロキシル含有物質 型 式 重量部 | 鉛 塩 型 式 部 | 増感剤 型 式 部 | 被覆厚さ (ミクロン) | 露 出 (秒) | ラ ン プ | | | |
|-------|-----------------|-----------------------|--------------|-----------------------------------|----------------|-------------------|-------|----|-----|---------------|
| 28 | 'ERL-4221' | 'POP-0500' | 2 | $\phi_2\text{SOCH}_3\text{PF}_6$ | 0.25 | DMA**** | 0.025 | 50 | 240 | H5T7 |
| 29 | 'DEN-439' | 'パラプレックスU-148' | 3 | $\phi_2\text{IPF}_6$ | " | " | " | 90 | 25 | " |
| 30 | 'DER-331' | 'マルロン R-68' | 5 | " | " | " | " | 70 | 90 | " |
| 31** | 'ERL-4221' | 'マルロン R-14' | 2 | $\phi_3\text{BPF}_6$ | " | " | " | 38 | 120 | " |
| 52 | " | 'POP-0500' | 4 | $\phi_2\text{IPF}_6$ | " | " | " | 64 | 65 | 太陽灯 (275w) |
| 53* | " | 'POP-0210' | 3 | " | " | " | " | 50 | 60 | |
| 54 | " | 'マルロンR-68' | 3 | " | " | " | " | 75 | 55 | " |
| 35*** | " | 'パラプレックス U-148' | 3 | " | " | " | " | 75 | 35 | " |
| 56* | " | 'POP-0250' | 2 | " | " | " | " | 64 | 90 | H5T7 |
| 57 | " | 'POP-0500' | 4 | $\phi_3\text{BPF}_6$ | " | 無し | " | 50 | " | " |
| 58 | " | " | " | $\phi_2\text{IBF}_4$ | " | " | " | " | " | " |
| 39 | " | " | " | $(\text{OH}_3\phi)_2\text{IPF}_6$ | " | " | " | " | " | " |
| 40 | " | " | " | $(\text{OH}_3\phi)_3\text{BPF}_6$ | " | " | " | " | " | " |
| 41 | " | " | " | $\phi_2\text{IASF}_6$ | " | " | " | " | " | " |
| 42 | 'エポソ 828' | エトキシエタノール | 2 | $\phi_3\text{BPF}_6$ | 0.20 | テトラフェニル- ベンジジン | 0.02 | 50 | 45 | " |
| 45 | 'ERL-4221' | 1,5-プロパンジオール | 1 | $\phi_2\text{IPF}_6$ | " | 2-クロロチオキ- サントン | " | 50 | 50 | " |

* 添加したアセトン 1部 *** 700 psi の引張強さ；伸び 50%

** 添加したアセトン 5部 **** 2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン

(60)

実施例 4 4

下記の成分を共にかきまぜることによつて貯蔵

安定性光共重合可能な組成物を製造した：

| | 部 |
|------------------------------|------|
| エポキシ樹脂 ('DER-551') | 5 |
| ヒドロキシル含有物質 ('Pop-550') | 2 |
| ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロ ホスフェート | 0.2 |
| トリフェニルアミン | 0.02 |

この組成物を厚さ 50 ミクロンに被覆し、そして 7 インチ (17.5 cm) の距離でゼネラルエレクトリック H5T7 500 ワット水銀蒸気灯へ 5 分間露出し、そしてこれは透明な、丈夫な、可撓性フィルムに硬化した。

実施例 4 5

下記の成分を共にかきまぜることによつて貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造した：

| | 部 |
|------------------------|-----|
| エポキシ樹脂 ('ERL-4221') | 5 |
| ヒドロキシル含有物質 ('Pop 550') | 1.5 |

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホス
フェート

0.2

トリフェニルアミン

0.02

この組成物を厚さ 50 ミクロンに被覆しそして実施例 4 4 の条件下で 1 分間露出し、そしてこれは透明な、丈夫な、可撓性フィルムに硬化した。

実施例 4 6 - 4 8

下記の第 V 表に列挙した成分を使用して貯蔵安定性光共重合可能な組成物を製造した：

| 実施例 No | 46 | 47 | 48 |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| 'ERL-4221' | 61.56 | 61.56 | 61.56 |
| ビスフェノール A のジグリシジル エーテル | 18.94 | 18.94 | 18.94 |
| 1,4-ブタンジオールのジグリ シジルエーテル | 5.80 | 5.80 | 5.80 |
| ジフェニルヨードニウムヘキサフ ルオロホスフェート | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| トリプロピレングリコール | 14.2 | - | - |
| トリプロピレングリコールモノ メチルエーテル | - | 14.2 | - |
| ガージナー衝撃試験 | 70 | 65 | 50 |
| 殺菌後被覆 | 100% | 100% | 80% |

飲料カンの製造に使用される従来のアルミニウムシート(7.5×20mm×0.6mm)のパネル上に(針金を巻いた棒を使用して)各々の組成物を別々に被覆し、そして次にランプの焦点でかつ160フィート/分(50m/分)の速度で二つの200ワット/インチ紫外線ランプの下で通過させた。被覆されたパネル上に反射された光は約2.5mm幅であつた。露出後、この被覆は不粘着性であり、そして周辺温度で数秒内に十分に硬化した。所望に応じて、露光前に基質を僅かに予熱する(例えば、50-60℃)ことによつて硬化時間が短縮される。

硬化フィルムは優れた耐熱性を示す(即ち、9分間175℃で焼成後、黄変化又は他の悪影響は示されなかつた)。

ガージナー(Gardiner)逆衝撃試験(ASTM D-2794-69)により硬化フィルムのタフネスを測定した。標準試験は鋼球が硬化被覆の一体性を破壊することなしに硬化被覆パネルの反対側(即ち未被覆)上に落下できる最大の高さ(イン

チ)を測定する。結果をインチ・ポンド(即ち鋼球の重量×インチで最大の高さ)で報告する。

硬化した被覆に大きなXを切ること、20分間72℃で水に切れ目をつけたパネルを浸漬すること、このパネルを乾燥すること、Xの上に感圧性テープ(3M社から市販の'スコッチ'(商品名)セロファンテープNo.610)のストリップを固着すること、パネルから90°の角度でテープを迅速に取外すこと、そしてパネルに接着したままである被覆のフラクションを評価することによつてパネルに対する硬化被覆の接着を評価した。

実施例46と47の被覆したパネル試料は被覆の一体性を破壊することなしにそれ自体が曲げられ、一方実施例48のパネル上の被覆の一体性は破壊された。

実施例49-50

示した重量部で下記の成分を含む二つの溶液を製造した:

63

| 成 分 | 実施例49 | 実施例50 |
|--------------------|-------|-------|
| エポキシ樹脂 'ERL-4221' | 5 | 5 |
| 1,2-プロパンジオール | 2 | - |
| 5-クロロ-1,2-プロパンジオール | - | 2 |
| $\phi I^+PF_6^-$ | 0.2 | 0.2 |
| アントラセン | 0.02 | 0.02 |

この二つの溶液をポリエステルフィルムの別の試料上に各々2ミル(50ミクロン)の湿性フィルム厚さにナイフ被覆した。各試料を0.75インチの距離で100キロボルト及び2.5ミリアンペア出力の電子ビーム装置へ露出した。4.5メガラッド線量は実施例50の試料を完全に硬化しかつ実施例49へ不粘着性表面硬化を付与するのに十分であつた。14メガラッド線量は実施例49の被覆を完全に硬化した。

代理人 浅 村 皓
外 5 名

64

6. 添付書類の目録

| | | | |
|-------------|-----|------------------|-------|
| (1) 願 望 附 本 | 1 通 | (4) 委任状及び其の訳文 | 各 1 通 |
| (2) 明 細 書 | 1 通 | (5) 優先権証明書及び其の訳文 | 1 通 |
| (3) 図 面 | 1 通 | (6) | 1 通 |

7. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

出 発 人

(3) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新 大 手 町 ビ ル デ ィ ング 3 3 1
電 話 (211) 3 6 5 1 (代 表)
氏 名 (7204) 弁 理 士 浅 村 肇
居 所 同 所
氏 名 (6926) 弁 理 士 寺 崎 孝 一
居 所 同 所
氏 名 (6772) 弁 理 士 西 立 人

